1/3, DS, BA/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011673174

WPI Acc No: 1998-090083/199809

XRAM Acc No: C98-030548 XRPX Acc No: N98-071408

New oxime sulphonate compounds and acid-producing agents for resist

pattern - preferably have lower alkyl, or halogenated lower alkyl, groups

Patent Assignee: TOKYO OHKA KOGYO CO LTD (TOKQ) Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week JP 9208554 A 19970812 JP 9618007 A 19960202 199809 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9618007 A 19960202

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 9208554 A 9 C07C-307/02

Abstract (Basic): JP 9208554 A

Oxime sulphonate compounds of formula (1) are new. R1 and R2 = optionally substituted hydrocarbon group preferably lower alkyl, or halogenated lower alkyl.

USE - Used as acid-producing agents for resist patterns.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-208554

(43) 公開日 平成 9年 (1997) 8月12日

(51) Int. Cl. "

識別記号

庁内整理番号

7419-4H

FΙ

技術表示箇所

C07C307/02

G03F 7/004

503

C07C307/02

G03F 7/004

503

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁)

(21) 出願番号

特願平8-18007

(22) 出願日

平成8年(1996)2月2日

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 羽田 英夫

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 駒野 博司

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

(54) 【発明の名称】オキシムスルホネート化合物及びレジスト用酸発生剤

(57) 【要約】

【課題】 レジストの酸発生剤として用いた場合、酸の 発生効率が高く、パターン形状、寸法忠実性、露光余裕 度及び耐熱性などに優れるレジストパターンを与える新 規なオキシムスルホネート化合物を提供する。

【解決手段】 一般式

【化1】

$$R^{1}-O_{2}S-O-N=C$$
 $C=N-O-SO_{2}-R^{2}$
 $C=N-O-SO_{2}-R^{2}$

(R'及びR'は炭化水素基又は置換基を有する炭化水素 基であり、それらはたがいに同一でも異なっていてもよ い)で表わされるオキシムスルホネート化合物とする。

【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

$$R^{1} - O_{2}S - O - N = C$$
 $C = N - O - SO_{2} - R^{2}$
 $N C$
 $C = N - O - SO_{2} - R^{2}$

(式中のR'及びR'は、それぞれ炭化水素基又は置換基を有する炭化水素基であり、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい)で表わされるオキシムスルホネート化合物。

【請求項2】 R¹及びR²が非芳香族性炭化水素基又は ハロゲン化非芳香族性炭化水素基である請求項1記載の

【請求項3】 R'及びR'が共に低級アルキル基又はハロゲン化低級アルキル基である請求項2記載のオキシム10 スルホネート化合物。

【請求項4】 一般式 【化2】

$$R^{1} - O_{2}S - O - N = C - C = N - O - SO_{2} - R^{2}$$
 $N C C N$

(式中のR'及びR'は、それぞれ炭化水素基又は置換基を有する炭化水素基であり、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい)で表わされるオキシムスルホネー 20 ト化合物から成るレジスト用酸発生剤。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なオキシムスルホネート化合物及びレジスト用酸発生剤に関するものであり、さらに詳しくは、レジスト用酸発生剤として有用なシアノ基をもつオキシムスルホネート基2個を有する化合物、及びこの化合物から成るレジスト用酸発生剤に関するものである。

[0002]

ル

【従来の技術】これまで、オキシムスルホネート化合物に関する技術としては、酸硬化性のアミノ樹脂とオキシムスルホネートとを含有する熱硬化性塗布液(ヨーロッパ特許出願第44115A1号公報)、酸硬化性樹脂とオキシムスルホネート化合物を含有する焼き付け仕上げ材料を短波光で照射し硬化させる方法(特開昭60-65072号公報)、重合性エチレン型不飽和基、エポキシ基、水酸基などの置換基を有するオキシムスルホネート化合物及びそのポリマー(特開昭61-251652号公報)、フィルム形成性有機材料とオキシムスルホネ 40ート基及び芳香族基を有する感光性物質とから成る組成物を用いる画像形成方法(特開平1-124848号公

報)、アルカリ可溶性樹脂、オキシムスルホネート化合物及び感度増強性架橋剤を含むレジスト組成物(特開平2-154266号公報)、オキシムスルホネート化合物を用いたネガ型パターンの形成方法(特開平2-161444号公報)、オキシムスルホネート化合物を含むi線用レジスト(特開平6-67433号公報)などが知られ、これらには以下のシアノ基を有するオキシムスルホネート化合物が記載されている。

[0003] (イ) α - (p - トルエンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル

【化3】

$$0 \bigcirc C = N - O - S O_2 - C H_S$$

$$C N$$

(ロ) α - (p - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル

【化4】

$$C = N - O - S O_2 - C 1$$

$$C N$$

(ハ) α - (4 - ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル (化5)

$$\begin{array}{c}
C = N - O - S O_2 - O - N O_2
\end{array}$$

(二) α - (4 - 二トロ - 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリ

【化6】

50

$$\begin{array}{c} C & 1 & \\ \\ C & N \end{array}$$

(ホ) α·(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)・4· クロロフェニルアセトニトリル

(へ) α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2. 4 - ジクロロフェニルアセトニトリル [化8]

$$C \mid -C \mid C = N - O - S \mid O_{2} - C \mid$$

$$C \mid C \mid N$$

(ト) α - (ペンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2,6 - ジクロロフェニルアセトニトリル

(チ) α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 -メトキシフェニルアセトニトリル 【化10】

$$\begin{array}{c|c}
C & 1 \\
C & C & N \\
C & 1 & C & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c} C H_3 O - \bigcirc \\ \\ C N \end{array} = N - O - S O_2 - \bigcirc \\ \\ C N \end{array}$$

(リ) α - (2 - クロロベンゼンスルホニルオキシイミ

【化11】

ノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル

$$C H_3 O - \bigcirc C = N - O - S O_2 - \bigcirc C I$$

(ヌ) α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 -チエニルアセトニトリル

(ル) α - (4 - ドデシルベンゼンスルホニルオキシイ ミノ) - フェニルアセトニトリル 【化13】

【化12】

[化9]

$$\begin{array}{c|c}
S & C = N - O - S O_2 - O \\
C & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C = N - O - S O_2 - C \\
C N
\end{array}$$

(ヲ) α - (4 - トルエンスルホニルオキシイミノ) -【化14】 4 - メトキシフェニルアセトニトリル

$$C H_{8}O - \bigcirc C = N - O - S O_{2} - \bigcirc C H_{8}$$

50

(ワ) α - (4 - ドデシルベンゼンスルホニルオキシイ 【化15】

ミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル

$$C H_3 O - \bigcirc - C = N - O - S O_2 - \bigcirc - C_{1,2} H_{2,5}$$

$$C N$$

(カ) α - (トシルオキシイミノ) - 3 - チエニルアセトニトリル

$$C = N - O - S O_2 - C H_3$$

このようなオキシムスルホネート化合物は、放射線を感受するとスルホン酸エステルの結合が切断され、相当するスルホン酸を発生するため、化学増幅型レジストの酸発生剤として用いられている。

【0004】このようなオキシムスルホネート化合物は、1分子から1分子のスルホン酸しか発生しないため、添加量に基づく酸発生量が少なく、例えば、ネガ型レジストに使用した場合、レジストパターンのトップ部分が細くなり、良好なパターン形状が得られないという欠点がある上、マスクパターンに対するレジストパター20ンの寸法忠実性、露光余裕度及び耐熱性についても十分満足しうる結果が得られない。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような 事情のもとで、レジストの酸発生剤として用いた場合、 酸の発生効率が高く、パターン形状、寸法忠実性、露光 余裕度及び耐熱性などに優れるレジストパターンを与える新規なオキシムスルホネート化合物を提供することを 目的としてなされたものである。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、レジストの酸発生剤として好適なオキシムスルホネート化合物について鋭意研究を重ねた結果、シアノ基をもつオキシムスルホネート基がフェニレン基に2個結合した構造のオキシムスルホネート化合物は、レジスト用の酸発生剤としたときに、酸の発生効率が高く、パターン形状、寸法忠実性、露光余裕度及び耐熱性などに優れるレジストパターンを与えることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、一般式 【化17】

$$R^{1} - O_{2}S - O - N = C - C = N - O - SO_{2} - R^{2}$$

$$N C C N$$
(1)

(式中のR¹及びR²は、それぞれ炭化水素基又は置換基を有する炭化水素基であり、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい)で表わされるオキシムスルホネート化合物、及びこのオキシムスルホネート化合物から成るレジスト用酸発生剤を提供するものである。

[0008]

【発明の実施の形態】本発明のオキシムスルホネート化合物は、前記一般式(I)で表わされる文献未載の新規な化合物であって、一般式(I)において、R'及びR'の炭化水素基は、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素 40 ロオクテン基、脂環式炭化水素基のいずれでもよい。この芳香族炭化水素基としては、炭素数 $6\sim1$ 4 のものが好ましく、置換基を有していても有さなくてもよい。このようなものとしては、例えばフェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などが挙げられる。また、脂肪族炭化水素基は不飽和のもの飽和のもののいずれでもよいし、直鎖状、枝分れ状のいずれでもよいが、炭素数 $1\sim1$ 2 のものが好ましい。この脂肪族炭化水素基の例としては、メチル基、プロピル基、イソプロピル基、1 50 でもよい。

ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-オクチル基、n-ドデシル基、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ブタジエニル基、ヘキセニル基、オクタジエニル基などを挙げることができる。さらに脂環式炭化水素基の例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基を、シクロアルケニル基の例としては、1-シクロブテニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基、1-シクロヘプテニル基、1-シクロオクテニル基などを挙げることができる。

【0009】一方、R'及びR'の炭化水素基は、置換基を有するものでもよい。この置換基としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子などのハロゲン原子、水酸基、アシル基、アルコキシル基などがある。置換基を有する炭化水素基の中で、特に好ましい例は、ハロゲン化炭化水素基、例えばクロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2・ブロモプロピル基のような炭素数1~4のハロゲン化アルキル基である。なお、該R'及びR'はたがいに同一であってもよいし、異なっていてもよい。

【0010】本発明のオキシムスルホネート化合物は、 1分子から2分子のスルホン酸を発生するため、同一露 光量でも酸の発生効率が高い。また、このオキシムスル ホネート化合物の分子が大きすぎると耐熱性が悪くなる 傾向があるので、R'及びR'は、共にアルキル基やハロ ゲン化アルキル基の場合が好ましい。このようなオキシ ムスルホネート化合物は、露光光に対する透明性が高 く、レジスト中の添加量を増やしてもレジストの透明性 を下げないため、感度を向上させることができる上、解 像度や断面形状の優れたレジストパターンを与える。レ 10 ジストパターン形状に起因する露光後加熱処理(Pos t exposure bake) 時における酸の拡散 しやすさを考慮すると、R'及びR'がアルキル基やハロ ゲン化アルキル基であるもの、中でも炭素数1~4の低 級アルキル基や炭素数1~4の低級ハロゲン化アルキル 基が好ましい。

【0011】本発明の一般式(I)で表わされるオキシムスルホネート化合物は、それ自体公知の方法を参考にして、製造することができる。すなわち、テトラヒドロフラン、N, N・ジメチルホルムアミド、N, N・ジメ 20チルアセトアミド、N・メチルピロリドンなどの有機溶

媒中において、ピリジン、トリエチルアミンなどの塩基 性触媒の存在下、オキシム基含有化合物とスルホン酸ク ロリド基含有化合物とをエステル化反応することにより 製造できる。また、原料として用いられるオキシム基含 有化合物は、公知の方法 [「ザ・システマティック・ア イデンティフィケイション・オブ・オーガニック・コン パウンズ (The Systematic Ident ification of Organic Comp ounds) j (John Wiley & Son s), 第181ページ(1980年)、「ディ・マクロ モレキュラレ・ヘミー (Die Makromolec ulare Chemie)」,第108巻,第170 ページ(1967年)、「オーガニック・シンセシス (Organic Synthesis)」, 第59 巻、第95ページ(1979年)] に記載されている方 法によって製造することができる。

【0012】本発明の一般式(I)で表わされるオキシムスルホネート化合物の例としては、次に示すものを挙げることができる。

[0013] 【化18】

$$C H_{3} - O_{2}S - O - N = C \longrightarrow C = N - O - S O_{2} - C H_{3}$$

$$N C \qquad C N$$

$$C H_{3} - O_{2}S - O - N = C \longrightarrow C = N - O - S O_{2} - C H_{3}$$

$$N C \qquad C N$$

$$C_{2}H_{5} - O_{2}S - O - N = C \longrightarrow C = N - O - S O_{2} - C H_{5}$$

$$N C \qquad C N$$

$$C_{4}H_{9} - O_{2}S - O - N = C \longrightarrow C = N - O - S O_{2} - C H_{6}$$

$$N C \qquad C N$$

$$C_{4}H_{9} - O_{2}S - O - N = C \longrightarrow C = N - O - S O_{2} - C H_{6}$$

$$N C \qquad C N$$

$$C_{5} - O_{5}S - O - N = C \longrightarrow C = N - O - S O_{2} - C H_{5}$$

$$N C \qquad C N$$

$$C - C = N - O - S O_{2} - C H_{5}$$

$$N C \qquad C N$$

$$C - C = N - O - S O_{2} - C H_{5}$$

$$N C \qquad C N$$

$$C - C = N - O - S O_{2} - C H_{5}$$

$$N C \qquad C N$$

[0014]

【化19】

【0015】本発明はまた、前記一般式(I)で表わされるオキシムスルホネート化合物から成るレジスト用酸発生剤をも提供するものであり、このレジスト用酸発生剤をフィルム形成性物質と混合して、レジスト用感光性組成物を調製することができる。この際の配合量としては、フィルム形成性物質100重量部に対し、 $1\sim30$ 重量部が適当である。

[0016]

【発明の効果】本発明のオキシムスルホネート化合物は、文献未載の新規な化合物であって、レジストの酸発生剤として有用である。すなわち、レジストの酸発生剤 30

として用いた場合、酸の発生効率が高く、パターン形状、寸法忠実性、露光余裕度及び耐熱性などに優れるレジストパターンを与えることができるといった効果が発揮される。

[0017]

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0018】実施例1 以下のようにして、式 【化20】

$$C H_3 - O_2 S - O - N = C - C - C = N - O - S O_2 - C H_3$$

$$N C C N$$

【0019】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定し

た結果、 $769 \, \text{cm}^{\text{l}}$ 、 $840 \, \text{cm}^{\text{l}}$ 、 $1189 \, \text{cm}^{\text{l}}$ 、 $1382 \, \text{cm}^{\text{l}}$ 、 $2240 \, \text{cm}^{\text{l}}$ にピークが認められた。またプロトン核磁気共鳴スペクトル ($^{\text{l}}$ H $^{\text{l}}$ H $^{\text{l}}$ M $^{\text{l}}$ を測定した結果(溶媒:ジメチルスルホキシド・ $^{\text{l}}$ d_a)、 $3.68 \, \text{ppm}$ 、 $8.15 \, \text{ppm}$ にピークが認められた。さらに、紫外線吸収スペクトルを測定した結果(溶媒:テトラヒドロフラン)、 $\lambda_{\text{max}}=220 \, \text{nm}$ m、 $\epsilon=7900$ 、 $\lambda_{\text{max}}=301 \, \text{nm}$ 、 $\epsilon=12200 \, \text{orance}$

【0020】実施例2 以下のようにして、式 【化21】

$$C H_{8} - O_{2}S - O - N = C$$

$$C = N - O - S O_{2} - C H_{8}$$

$$N C$$

$$C = N - O - S O_{2} - C H_{8}$$

(7)

の構造を有するオキシムスルホネート化合物を製造し た。実施例1において、ピス (α-ヒドロキシイミノ) - p - フェニレンジアセトニトリルの代わりにビス (α - ヒドロキシイミノ) - m - フェニレンジアセトニトリ ルを用いた以外は、実施例1と同様にして反応を行い、 得られた生成物30gをアセトニトリルから繰り返し再 10 m、 $\epsilon = 6500$ 、 $\lambda_{max} = 269$ nm、 $\epsilon = 1210$ 結晶し、融点196℃の白色結晶25.8g(理論量の 72.0%)を得た。

【0021】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定し た結果、782cm'、844cm'、1191c m'、1382cm'、2238cm'にピークが認め

られた。また、'H-NMRを測定した結果(溶媒:ジ メチルスルホキシド - d₆)、3.65ppm、7.8 9 ppm、8. 27 ppm、8. 29 ppmにピークが 認められた。さらに、紫外線吸収スペクトルを測定した 結果 (溶媒: テトラヒドロフラン)、 λωχ = 211n 0 であった。

【0022】実施例3 以下に示すようにして、式 【化22】

$$C_4H_9-O_2S-O-N=C$$

$$C=N-O-SO_2-C_4H_9$$

$$NC$$

の構造を有するオキシムスルホネート化合物を製造し た。実施例1において、ビス $(\alpha - ヒドロキシイミノ)$ - p - フェニレンジアセトニトリルの代わりにビス (α - ヒドロキシイミノ) - m - フェニレンジアセトニトリ ルを用い、かつメシルクロリドの代わりに1 - ブタンス ルホニルクロリド36.3g(0.233モル)を用い た以外は、実施例1と同様にして反応を行い、得られた 生成物32gをアセトニトリルから繰り返し再結晶し、 融点98℃の白色結晶20.5g(理論量の48.5 %) を得た。

【0023】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定し 30 以下のようにして、式 た結果、783cm⁻¹、844cm⁻¹、1191c

【0024】実施例4 【化23】

$$C H_3 \longrightarrow O_2 S - O - N = C \longrightarrow C = N - O - S O_2 \longrightarrow C H_3$$

$$N C \longrightarrow C = N - O - S O_2 \longrightarrow C H_3$$

の構造を有するオキシムスルホネート化合物を製造し た。ビス (α - ヒドロキシイミノ) - m - フェニレンジアセトニトリル10g(0.0465モル)と、トリエ チルアミン11.3g(0.116モル)を含むテトラ を-5℃に冷却したのち、p-トルエンスルホニルクロ リド22.1g(0.116モル)を2時間かけて滴下 した。反応混合物を-5℃で2時間かきまぜたのち、約 25℃でさらに20時間かきまぜた。次いで、テトラヒ ドロフランを真空下30℃で留去したのち、得られた生 成物12gをアセトニトリルから繰り返し再結晶し、融 点205℃の白色結晶10g(理論量の41.3%)を 得た。

【0025】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定し た結果、773cm⁻¹、836cm⁻¹、1197c m⁻¹、1394cm⁻¹、2237cm⁻¹にピークが認め られた。また、「H-NMRを測定した結果(溶媒:ジ ヒドロフラン200mlとを反応容器に入れ、この溶液 40 メチルスルホキシド・d₆)、2.42ppm、7.5 2 ppm、7. 7 7 ppm、7. 9 8 ppmにピークが 認められた。さらに、紫外線吸収スペクトルを測定した 結果 (溶媒: テトラヒドロフラン) 、 λ_{max} = 230 n m, $\varepsilon = 24000$, $\lambda_{\text{max}} = 270$ nm, $\varepsilon = 173$ 00であった。

> 【0026】実施例5 以下のようにして、式 【化24】

$$C F_{2} - O_{2}S - O - N = C - C = N - O - S O_{2} - C F_{3}$$

$$N C = N - O - S O_{2} - C F_{3}$$

の構造を有するオキシムスルホネート化合物を製造し た。実施例2において、メシルクロリドの代わりに無水 トリフルオロメタンスルホン酸64.7g(0.233 モル)を用いた以外は、実施例2と同様にして上記オキ シムスルホネート化合物を得た。 [0027] 実施例6 以下のようにして、式 【化25】

$$C H3O - \bigcirc O2S - O - N = C - \bigcirc - C = N - O - S O2 - \bigcirc - O C H3$$

$$\downarrow O C N$$

の構造を有するオキシムスルホネート化合物を製造し た。実施例4において、p - トルエンスルホニルクロリ ドの代わりに4 - メトキシベンゼンスルホニルクロリド 24.0g(0.116モル)を用いた以外は、実施例 4と同様にして上記オキシムスルホネート化合物を得

【0028】 実施例7

重量平均分子量2500のヒドロキシスチレンとスチレ ンとの共重合体 1 0 0 重量部及びメラミン樹脂であるM 20 w-30 (三和ケミカル社製) 15重量部をプロピレン グリコールモノメチルエーテルアセテート384重量部 とN-メチル-2-ピロリドン96重量部との混合溶剤 に溶解し、これに酸発生剤として、実施例2で得られた 化合物3重量部を溶解してネガ型レジスト溶液を得た。

【0029】次に、このレジスト溶液をスピンナーを用

いてシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で 90℃にて90秒間乾燥することにより、膜厚1.0 µ mのレジスト層を形成した。次いで、縮小投影露光装置 ンソン型位相シフトマスクを介してi線(365nm) を選択的に照射したのち、100℃、90秒間露光後加 熱 (PEB) 処理し、次いで、2. 38重量%テトラメ チルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間現像 し、30秒間水洗して乾燥した。現像後の形成された 30μmのレジストパターンの断面形状をSEM (走査型電子顕微鏡) 写真により、観察したところ、基

板に対して垂直な矩形のレジストパターンであった。ま た、露光余裕度として(Eop/Eg)を求めたとこ ろ、1. 70であった。なお、Eopとは、0. 30μ 40 mのラインアンドスペースが1:1に形成される露光量 であり、 $Egは0.30\mu m$ のマスクパターンの露光部 が像形成され始める露光時間である。

【0030】比較例1

実施例7において、酸発生剤として、実施例2で得られ た化合物の代わりにα-(4-トルエンスルホニルオキ シイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル3重 量部を用いた以外は、実施例7と同様にしてネガ型レジ スト溶液を調製した。

【0~0~3~1】次に、このレジスト溶液を実施例7と同様 50 た化合物の代わりにlpha - (4~-トルエンスルホニルオキ

な条件でパターニングした。形成された 0.30μ mの レジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微 鏡)写真により、観察したところ、トップ部分が細くな ったレジストパターンであった。また、露光余裕度につ いても実施例7と同様にして求めたところ、1.60で あった。

【0032】実施例8

重量平均分子量10000m-クレゾールのホルマリ ン縮合物であるクレゾールノボラック樹脂100重量部 及びメラミン樹脂であるMw-30(三和ケミカル社 製) 10重量部をプロピレングリコールモノメチルエー テルアセテート270重量部に溶解し、これに酸発生剤 として、実施例2で得た化合物1.5重量部を溶解して ネガ型レジスト溶液を得た。

【0033】次に、このレジスト溶液をスピンナーを用 いてシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で ` 90℃にて90秒間乾燥することにより、膜厚2.0 μ mのレジスト層を形成した。次いで、縮小投影露光装置 NSR-2005i10D (ニコン社製) により、レベ 30 NSR-2005i10D (ニコン社製) により、i線 (365nm)を選択的に照射したのち、100℃で9 0秒間PEB処理したのち、2.38重量%テトラメチ ルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間現像し、 3 0 秒間水洗して乾燥した。この際、 0.8 0 μ m の ラ インアンドスペースが1:1に形成される露光時間を感 度としてmJ/cm²(エネルギー量)単位で測定した ろころ、75mJ/cm²であった。

> 【0034】また、このようにして形成された0.80 μmのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電 子顕微鏡) 写真により、観察したところ、基板に対して 垂直な矩形のレジストパターンであった。また、寸法忠 実性として 1μ mのラインアンドスペースが1:1に形 成される時間を上記感度で割った値を求めたところ、

> 1. 15であった。また、耐熱性として 0. 8 μmの レ ジストパターンをホットプレート上で加熱しレジストパ ターンがフローする温度を求めたところ、200℃であ

【0035】比較例2

実施例8において、酸発生剤として、実施例2で得られ

シイミノ)フェニルアセトニトリル3重量部を用いた以 外は、実施例8と同様にしてネガ型レジスト溶液を調製 した。

15

【0036】次に、このレジスト溶液を実施例8と同様 な条件でパターニングし、同様な定義の感度を測定した ところ、300mJ/cm²であった。

【0037】また、このようにして形成された0.80 μmのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電 子顕微鏡)写真により、観察したところ、トップ部分が 性、耐熱性についても実施例8と同様にして求めたとこ ろ、1.35と140℃であった。

【0038】実施例9

実施例8において、酸発生剤として、実施例2で得られ た化合物の代わりに実施例3で得られた化合物1.5重 **量部を用いた以外は、実施例8と同様にしてネガ型レジ** スト溶液を調製した。

16

【0039】次に、このレジスト溶液を実施例8と同様 な条件でパターニングし、同様な定義の感度を測定した ところ、65mJ/cm²であった。

【0040】また、このようにして形成された0.80 μmのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電 細くなったレジストパターンであった。また、寸法忠実 10 子顕微鏡)写真により、観察したところ、基板に対して 垂直な矩形のレジストパターンであった。さらに、寸法 忠実性、耐熱性についても実施例8と同様にして求めた ところ、1.18と200℃であった。